

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

25. 3. 2004

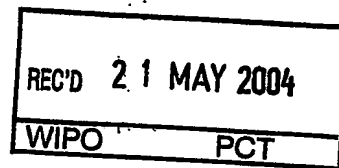
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 4 月 4 日
Date of Application:

出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 1 0 1 2 2 6
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 3 - 1 0 1 2 2 6]

出 願 人 東レ株式会社
Applicant(s):

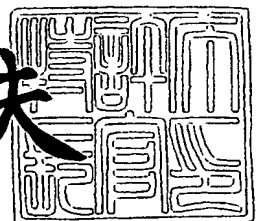


**PRIORITY
DOCUMENT**
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 4 年 4 月 3 0 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 32A02700-A

【提出日】 平成15年 4月 4日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H05K 1/03
B32B 5/16
B32B 7/02

【発明者】

【住所又は居所】 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内

【氏名】 原 義豪

【発明者】

【住所又は居所】 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内

【氏名】 山舗 有香

【特許出願人】

【識別番号】 000003159

【住所又は居所】 東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号

【氏名又は名称】 東レ株式会社

【代表者】 榊原 定征

【電話番号】 077-533-8176

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 005186

【納付金額】 21,000円

【その他】 国等の委託研究の成果に係る特許出願（平成14年度新エネルギー・産業技術総合開発機構基板技術研究促進事業（民間基板技術研究支援制度）委託研究、産業活力再生特別措置法第30条の適用を受けるもの）

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 ペースト組成物およびこれを用いた高誘電体組成物

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 高誘電率無機フィラー、樹脂、および溶剤を含有してなるペースト組成物であって、該溶剤が沸点 160℃以上の溶剤を少なくとも 1 種含み、かつ、全溶剤量がペースト組成物全量の 25 重量%以下であることを特徴とするペースト組成物。

【請求項 2】 ラクトン構造を有する溶剤を少なくとも 1 種含有していることを特徴とする請求項 1 記載のペースト組成物。

【請求項 3】 高誘電率無機フィラーの量が、ペースト組成物中に含まれる固形分の 85～99 重量%であることを特徴とする請求項 1 記載のペースト組成物。

【請求項 4】 樹脂が熱硬化性樹脂であることを特徴とする請求項 1 記載のペースト組成物。

【請求項 5】 熱硬化性樹脂がエポキシ樹脂であることを特徴とする請求項 4 記載のペースト組成物。

【請求項 6】 高誘電率無機フィラー、樹脂を含有してなる高誘電体組成物であって、高誘電率無機フィラーの量が高誘電体組成物中に含まれる固形分全量の 85～99 重量%であり、かつ空隙率が 30 体積%以下であることを特徴とする高誘電体組成物。

【請求項 7】 請求項 1～5 のいずれか記載のペースト組成物を、脱溶剤、固化して得られる高誘電体組成物であって、高誘電率無機フィラーの量が該高誘電体組成物中に含まれる固形分全量の 85～99 重量%であり、かつ空隙率が 30 体積%以下であることを特徴とする高誘電体組成物。

【請求項 8】 膜形状であり、膜厚が 2 μm 以上 20 μm 以下であることを特徴とする請求項 6 または 7 記載の高誘電体組成物。

【請求項 9】 比誘電率が 50 以上である請求項 6 または 7 記載の高誘電体組成物。

【請求項 10】 請求項 6 または 7 記載の高誘電体組成物を使用したコンデン

サ。

【請求項 1 1】 静電容量が、 $5 \sim 20 \text{ nF} / \text{cm}^2$ の範囲内にある請求項 1 0 記載のコンデンサ。

【請求項 1 2】 誘電正接が、 $0.01 \sim 5\%$ の範囲内にある請求項 1 0 記載のコンデンサ。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は、高誘電率無機フィラーと樹脂と溶剤からなるペースト組成物およびこれを用いて形成される高誘電体組成物、特に、比誘電率が 5 0 以上と高いものであり、コンデンサや、コンデンサとしての機能を有する回路基板材料として好適な特性を示す高誘電体組成物に関する。

【0 0 0 2】

【従来の技術】

近年、電子機器の小型化、信号の高速化や大容量化の要求に伴って、実装回路部品の高密度化が進んでいることにより、電氣的ノイズが増大し、データエラーが発生することが問題になってきている。この電氣的ノイズの発生を抑え、半導体デバイスを安定に動作させるためには、半導体デバイスに近い位置から必要量の電流を供給することが重要である。このためには、半導体デバイス直下のプリント配線板に容量の大きなコンデンサを配置することが有効である。

【0 0 0 3】

プリント配線板にコンデンサを配置する方法として、プリント配線板にチップコンデンサなどの外部コンデンサを配置する方法もあるが、プリント配線板の内層に高誘電率無機フィラーを加え、プリント配線板自体にコンデンサ機能を持たせる方法が小型化の点で有利である。

【0 0 0 4】

このプリント配線板自体にコンデンサ機能を持たせる方法として、高誘電率無機フィラーと樹脂を混合した複合体をプリント配線板の内層に用いる方法が知られている（例えば、特許文献 1，2 参照）。

【0005】

しかしながら、高誘電率無機フィラー含有のこの複合誘電体は、高誘電率無機フィラーの添加量を増やすことにより比誘電率を上げることができるが、高誘電率無機フィラーの含有率が50体積%を越えると高誘電率無機フィラーの含有量を増加させても比誘電率が上がらないという問題があった。また、多量に高誘電率無機フィラーを樹脂に混合すると高粘度になるため、通常、溶剤を多量に必要とすることになる。

【0006】

高誘電体組成物は、高誘電率無機フィラー、樹脂および溶剤を含有してなるペースト組成物を脱溶剤、固化して作製することが紹介されている（例えば、特許文献3参照）。しかし、使用する溶剤の量が多いと、残留溶剤による耐熱性の低下や、表層に空隙が発生するなどの欠点が生じていた。

【0007】

【特許文献1】

特開平5-57852号公報（特許請求の範囲）

【0008】

【特許文献2】

特開平6-85413号公報（特許請求の範囲）

【0009】

【特許文献3】

特開平10-158472号公報（特許請求の範囲）

【0010】

【発明が解決しようとする課題】

従来の高誘電率無機フィラーと樹脂とを混合した複合体の比誘電率は10～40程度であり、更に高い比誘電率が求められている。

【0011】

かかる状況に鑑み、本発明は、比誘電率が高く、かつ、安定した誘電特性を有する高誘電体組成物を得ることを目的とする。

【0012】

【課題を解決するための手段】

かかる課題を達成するため、本発明は以下の構成をとる。すなわち本発明は、高誘電率無機フィラー、樹脂、および溶剤を含有してなるペースト組成物であって、該溶剤が沸点160℃以上の溶剤を少なくとも1種含み、かつ、全溶剤量がペースト組成物全量の25重量%以下であることを特徴とするペースト組成物をその骨子とする。

【0013】

また、本発明の高誘電体組成物は、高誘電率無機フィラー、樹脂を含有してなる高誘電体組成物であって、高誘電率無機フィラーの量が高誘電体組成物中に含まれる固形分全量の85～99重量%であり、かつ空隙率が30体積%以下であることを特徴とする高誘電体組成物をその骨子とする。

【0014】

また、本発明の高誘電体組成物は、本発明のペースト組成物を、脱溶剤、固化して得ることができる。

【0015】

また、本発明のコンデンサは、本発明の高誘電体組成物を使用したものである。

【0016】**【発明の実施の形態】**

本発明のペースト組成物は、高誘電率無機フィラー、樹脂、溶剤からなるものである。そしてこのペースト組成物を塗布し、脱溶剤、固化（例えば、熱などによる硬化）を行うことにより、高誘電体組成物が得られる。

【0017】

本発明のペースト組成物中の全溶剤量は、ペースト組成物全量の25重量%以下であることが必要である。さらに好ましくは20重量%以下、最も好ましくは10重量%以下1重量%以上である。溶剤量が25重量%以下では、乾燥時の溶剤揮発による空隙の発生が抑制されて、高誘電体組成物の比誘電率を高くすることができる。溶剤量が25重量%より多いと、溶剤を除去する乾燥工程および熱硬化工程で、空隙部が増加し、高誘電体組成物の比誘電率が低下することが多い。

。溶剂量が1重量%未満では、溶剤が少ないため、ペースト組成物の粘度や均一性が損なわれる恐れが生じる。

【0018】

なお、高誘電率無機フィラーの充填率が高くなるにつれて、上記溶剂量による影響は大きくなり、高誘電率無機フィラーがペースト組成物に含まれる固形分の85重量%以上の時に、本発明の効果が特に大きい。

【0019】

本発明で用いられる溶剤は、少なくともその1種が、沸点160℃以上である必要がある。好ましくは180℃以上、さらに好ましくは200℃以上である。溶剤の沸点が160℃以上では、空隙の発生が抑制されて、高誘電体組成物の比誘電率を高くすることができる。沸点が160℃より低いと、溶剤の揮発速度が速いため、空隙部が増加し、高誘電体組成物の比誘電率が低下することが多くなる。本発明のペースト組成物に使用する溶剤は、沸点160℃以上のもの1種のみでもよいが、沸点160℃以上の溶剤を含有していれば、それ以外の溶剤を含んでいても良い。

【0020】

沸点160℃以上の溶剤としては、メシチレン、アセトニルアセトン、メチルシクロヘキサノン、ジイソブチルケトン、メチルフェニルケトン、ジメチルスルホキシド、γ-ブチロラクトン、イソホロン、ジエチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン、γ-ブチロラクタム、エチレングリコールアセテート、3-メトキシ3-メチルブタノールおよびそのアセテート、3-メトキシブチルアセテート、2-エチルヘキシルアセテート、シュウ酸エステル、マロン酸ジエチル、マレイン酸エステル、炭酸プロピレン、ブチルセロソルブ、エチルカルビトール等がある。

【0021】

それ以外の本発明で用いられる溶剤は、樹脂を溶解するものを適宜選択することが好ましい。溶剤としては、例えば、メチルセロソルブ、N, N-ジメチルホルムアミド、メチルエチルケトン、ジオキサン、アセトン、シクロヘキサノン、シクロペンタノン、イソブチルアルコール、イソプロピルアルコール、テトラヒ

ドロフラン、トルエン、クロロベンゼン、トリクロロエチレン、ベンジルアルコール、メトキシメチルブタノール、乳酸エチル、プロピレングリコールモノメチルエーテルおよびそのアセテート、などやこれらのうちの1種類以上を含有する有機溶剤混合物が好ましく用いられる。

【0022】

本発明において、エステルを含む溶剤が好ましく使用され、さらに好ましくはラクトンを含む溶剤、最も好ましくは γ -ブチロラクトンを含む溶剤である。

【0023】

本発明で用いられる高誘電率無機フィラーは、比誘電率が50～30000のものが好ましい。さらに好ましくは、比誘電率が100～20000のものである。比誘電率が50未満のものをを用いると、高誘電体組成物の比誘電率が十分高いものが得られないことがある。また、30000を越えるものでは、比誘電率の温度特性が悪くなる傾向があり、使用環境によって静電容量が大きく変化することがある。

【0024】

高誘電率無機フィラーとしては、二酸化チタン系、チタン酸バリウム系、チタン酸ジルコン酸バリウム系、チタン酸ストロンチウム系、チタン酸カルシウム系、チタン酸ビスマス系、チタン酸マグネシウム系、チタン酸バリウムネオジウム系、チタン酸バリウム錫系、マグネシウムニオブ酸バリウム系、マグネシウムタンタル酸バリウム系、チタン酸鉛系、ジルコン酸鉛系、チタン酸ジルコン酸鉛系、ニオブ酸鉛系、マグネシウムニオブ酸鉛系、ニッケルニオブ酸鉛系、タングステン酸鉛系、タングステン酸カルシウム系、マグネシウムタングステン酸鉛系などのペロブスカイト型結晶構造、あるいは複合ペロブスカイト型結晶構造を有するフィラーを挙げることができ、ペロブスカイト型結晶構造を有するものを用いることが好ましい。これらのうち1種を単独で用いたり、2種以上を混合して用いたりすることができる。また、誘電特性や温度安定性を向上させる目的で、シフター、デプレッサー剤などを添加して用いることも可能である。

【0025】

高誘電率無機フィラーの形状は特に限定されず、球形、楕円形、三角状、長方

形状、針状などのいずれでもよく、それらを取り合わせて用いることも適宜許される。また、高誘電体無機フィラーが2種の平均粒子径を有する、いわゆる「バイモーダル」の高誘電体フィラーを用いることも適宜許される。「バイモーダル」の高誘電体フィラーを用いることで、高誘電率組成物中の高誘電率無機フィラーの充填量および充填密度を効果的に向上できる。

【0026】

高誘電率無機フィラーを作製する方法は、公知の方法を使用することができ、例えば、固相法、水熱合成法、超臨界水熱合成法、ゾルゲル法、蓚酸法などの方法を用いることができる。

【0027】

次に、本発明で用いられる樹脂は、熱可塑性、熱硬化性樹脂のいずれも選択することができる。

【0028】

熱可塑性樹脂としては、例えば、ポリフェニレンエーテル、ポリフェニレンスルフィド、ポリエーテルサルフォン、ポリエーテルイミド、液晶ポリマー、ポリスチレン、ポリエチレン、フッ素樹脂などを用いることができる。

【0029】

また、熱硬化性樹脂としては、例えば、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、シロキサン樹脂、ポリイミド、アクリル樹脂、シアネート樹脂、ベンゾシクロブテン樹脂などのほか、一般的にプリント配線板の絶縁層に使用される樹脂を用いることができる。はんだ耐熱性などの点から、熱硬化性樹脂を用いることが好ましく、特に、熱硬化収縮性、粘性などの点からエポキシ樹脂が好ましく使用される。

【0030】

ここで、エポキシ樹脂とは、分子構造中にエポキシ基（オキシラン環）を2個以上含むプレポリマーに硬化剤を添加した樹脂である。硬化剤には、フェノールノボラック樹脂、ビスフェノールA型ノボラック樹脂、アミノトリアジン化合物、ナフトール化合物など、従来から用いられている硬化剤を用いることができる。

【0031】

本発明に好ましく使用される熱硬化性樹脂には、必要に応じて2-エチル-4-メチルイミダゾール、トリフェニルホスフィン等の硬化促進剤やジクミルパーオキサイド等の重合開始剤を添加することができる。さらに、必要に応じて、安定化剤、分散剤、沈降防止剤、可塑剤、酸化防止剤などを添加しても良い。分散剤を添加することにより、空隙を減らし、高い比誘電率を得ることができる。

【0032】

本発明のペースト組成物中に含まれる固形分中に占める高誘電率無機フィラーの含有量は85重量%以上99重量%以下であることが好ましく、より好ましくは90重量%以上、さらに好ましくは94重量%以上である。高誘電率無機フィラーの含有量が85重量%より低いと、組成物の比誘電率を高くすることが難しくなる傾向となる。本発明によれば、高誘電率無機フィラーの含有率を増やすに従って、高い比誘電率を有する高誘電体組成物を得ることができるが、99重量%を越える含有率になると製膜時の成形性が悪くなり、高誘電率無機フィラーの分散の制御も難しくなる傾向となる。なお、固形分とは、高誘電率無機フィラーと樹脂およびその他添加剤などを合わせたものを言う。

【0033】

本発明の高誘電体組成物は、高誘電率無機フィラー、樹脂を含有してなる高誘電体組成物であって、高誘電率無機フィラーの量が高誘電体組成物中に含まれる固形分全量の85～99重量%であり、かつ空隙率が30体積%以下であることを特徴とする高誘電体組成物である。

【0034】

高誘電体組成物の空隙率は、30体積%以下であることが必要であり、好ましくは20体積%以下、さらに好ましくは10体積%以下である。空隙率が30体積%より大きい場合、膜体積中に占める高誘電率無機フィラーの割合が低くなり、比誘電率が50以上の高誘電体組成物が得られにくくなる上に、絶縁抵抗の低下やリーク電流の増大、曲げ強さの低下などが起こるため好ましくない。

【0035】

ここで、空隙率を30体積%以下にする方法としては、例えば、高誘電率無機フィラー、樹脂、溶剤を上記した中から適宜選択することで達成可能であるが、

ペースト組成物が、沸点 160℃以上の溶剤を少なくとも 1 種含む、かつ、全容剤量がペースト組成物全量の 25%以下であることで、容易に達成することができる。

【0036】

また、例えば、ペースト組成物が、ラクトン構造を有する溶剤を少なくとも 1 種含有していることにより、空隙率を 20 体積%以下にすることができる。ラクトン構造を有する溶剤の中でも、 γ -ブチロラクトンが最も好ましく使用される。

【0037】

高誘電体組成物の空隙率の測定方法は、ガス吸着法、水銀圧入法、陽電子消滅法、小角 X 線散乱法など、用途に合わせて適宜選択することができるが、本発明では、高誘電体組成物の密度から、下記 (1) ~ (3) の手順で空隙率を求めた。

(1) 重さを量った定形基板上にペースト組成物を塗布、脱溶剤、固化して得られた高誘電体組成物の重さを量る。

(2) 基板の重さを W_1 、ガラスと高誘電体組成物の重さを W_2 、高誘電体組成物の密度を D 、体積を V とすると、高誘電体組成物の密度 $D = (W_2 - W_1) / V$ となる。

(3) 熱重量測定装置 (TGA) を用いて、該高誘電体組成物を大気雰囲気中、昇温速度 10℃/分にて、900℃まで昇温、900℃で 30 分間保持して脱バインダーを行い、高誘電体組成物中に含まれる高誘電率無機フィラーと樹脂の割合を測定した。高誘電率無機フィラーの体積を W_c 、比重を ρ_c 、樹脂の体積を W_p 、比重を ρ_p 、空隙率を P とすると、空隙率 P は、以下の式で求められる。

$$\text{空隙率 } P (\text{体積}\%) = \{ (V - W_c / \rho_c - W_p / \rho_p) / V \} \times 100$$

本発明で用いられる高誘電率無機フィラーを樹脂へ分散させる方法は特に限定されず、例えば、超音波分散、3 本ロール、クレアミックス、ホモジナイザー、メディア分散機など、従来の方法を用いることができる。

【0038】

本発明のペースト組成物は、好ましくは、基板上に塗布され、脱溶媒、固化されて高誘電体組成物を形成する。ペースト組成物を基板上に塗布する方法としては特に限定されず、例えば、スピナー、スクリーン印刷、ブレードコーター、ダイコーターなどが挙げられる。

【0039】

このようにして、塗布した膜をホットプレート、オープンなどの加熱装置を用いて、溶剤の除去や熱硬化を行うことで、本発明の高誘電体組成物を容易に得ることができる。

【0040】

ペースト組成物を塗布する基板としては、例えば、有機系基板、無機系基板、およびこれらの基板に回路の構成材料が配置されたものから選択できる。有機系基板の例としては、ガラス布・エポキシ銅張積層板などのガラス基材銅張積層板、ガラス不織布・エポキシ銅張積層板などのコンポジット銅張積層板、ポリエーテルイミド樹脂基板、ポリエーテルケトン樹脂基板、ポリサルフォン系樹脂基板などの耐熱・熱可塑性基板、ポリエステル銅張フィルム基板、ポリイミド銅張フィルム基板などのフレキシブル基板が挙げられる。

【0041】

また、無機系基板の例としては、アルミナ基板、窒化アルミニウム基板、炭化ケイ素基板などのセラミック基板、アルミニウムベース基板、鉄ベース基板などの金属系基板が挙げられる。回路の構成材料の例としては、銀、金、銅などの金属を含有する導体、無機系酸化物などを含有する抵抗体、ガラス系材料および／または樹脂などを含有する低誘電体、樹脂や無機フィラーなどを含有する高誘電体、ガラス系材料などを含有する絶縁体などが挙げられる。

【0042】

本発明の高誘電体組成物の形態は特に限定されず、膜状、棒状、球状など、用途に合わせて選択することができるが、特に膜状であることが好ましい。ここでいう膜とは、フィルム、シート、板、ペレットなども含まれる。もちろん、導通のためのビアホール形成、インピーダンスや静電容量あるいは内部応力の調整、または、放熱機能付与など、用途にあわせたパターン形成を行うこともできる。

【0043】

高誘電体組成物を膜として用いる場合の膜厚は、静電容量が所望の値を満たす範囲内で任意に設定することができるが、 $0.5\mu\text{m}$ 以上 $20\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。さらに好ましくは、 $2\mu\text{m}$ 以上 $20\mu\text{m}$ 以下のものである。コンデンサとして大きな静電容量を確保するには膜厚が薄い方が好ましいが、 $0.5\mu\text{m}$ より薄い場合にはピンホールなどが発生しやすく、電氣的絶縁が得られにくくなる。また、膜厚が $20\mu\text{m}$ を越えると、十分なコンデンサ性能を得るために大きな比誘電率が必要となる上、実装密度向上が難しくなる傾向となる。

【0044】

本発明の高誘電体組成物は、比誘電率が50以上であることが好ましい。比誘電率を50以上にするには、高誘電率無機フィラー、樹脂、溶剤を、上記した中から適宜選択することで、達成可能である。例えば、高誘電率無機フィラーとしてペロブスカイト型結晶構造を有する無機フィラー、樹脂としてエポキシ樹脂、溶剤としてγ-ブチロラクトンを用いることで、容易に達成可能である。

【0045】

本発明の高誘電体組成物の用途は特に限定されないが、例えば、高誘電率層としてプリント配線基板の内蔵キャパシタ作製に用いられる他、多層基板の層間絶縁膜、周波数フィルター、無線用アンテナ、電磁シールドなど、多くの電子部品、装置への適用が可能である。

【0046】

本発明の高誘電体組成物は、コンデンサとして好ましく使用される。高誘電体組成物を用いてコンデンサを形成する方法は特に限定されず、公知の方法を用いることができる。

【0047】

本発明のコンデンサの面積あたりの静電容量としては、 $5\sim 20\text{ nF}/\text{cm}^2$ の範囲にあることが好ましい。静電容量の温度変化、面内ばらつきは、小さい方が回路設計上好ましい。温度変化についても、できるだけ小さい方が好ましく、例えば、X7R特性 ($-55\sim 125^\circ\text{C}$ において静電容量の温度変化率が $\pm 15\%$ 以内)を満たすことが好ましい。静電容量の面内ばらつきは、平均値に対して5%以下

(静電容量の平均値 $-5\% \leq$ 静電容量 \leq 静電容量の平均値 $+5\%$)であることが好ましい。

【0048】

また、電氣的ノイズを減らすためには、コンデンサの誘電正接は $0.01 \sim 5\%$ の範囲にあることが好ましい。さらに好ましくは、 $0.01 \sim 1\%$ の範囲にあることである。ここで、静電容量や誘電正接などの電気特性は、周波数 $20\text{ k} \sim 1\text{ GHz}$ での測定値とする。

【0049】

【実施例】

実施例 1

チタン酸バリウム（堺化学（株）製、BT-05）323重量部、 γ -ブチロラクトン18重量部をホモジナイザーを用いて混練し、分散液A-1を得た。エポキシ樹脂（日本化薬（株）製、EPPN502H）10重量部、フェノールノボラック樹脂（大日本インキ工業（株）製、TD-2131）10重量部、硬化促進剤（北興化学（株）製、トリフェニルホスフィン）0.6重量部、 γ -ブチロラクトン20重量部を混合し、エポキシ樹脂溶液B-1を得た。分散液A-1とエポキシ樹脂溶液B-1をボールミルを用いて混合し、ペースト組成物C-1を調整した。 γ -ブチロラクトンの沸点は 204°C である。このペースト組成物C-1を厚さ $300\text{ }\mu\text{m}$ のアルミ基板上にダイコーターを用いて塗布し、オーブンを用いて、 $80^\circ\text{C} \times 15$ 分間で乾燥させた後、 $175^\circ\text{C} \times 1$ 時間で硬化させ、膜厚 $10\text{ }\mu\text{m}$ の高誘電体組成物を得た。

次に、この高誘電体組成物にアルミ電極を蒸着法により形成し、 1 MHz における誘電特性をインピーダンスアナライザHP4284AおよびサンプルホルダーHP16451B（共にヒューレットパッカード製）を用いて、JIS K 6911に準じて測定した結果、比誘電率は82、誘電正接は 2.8% であり、面積あたりの静電容量は $7.3\text{ nF}/\text{cm}^2$ であった。空隙率は9体積%であった。結果をまとめて表1に示した。

【0050】

実施例 2～4

ペースト組成物 C-1 に γ -ブチロラクトンをさらに添加し、ペースト組成物中の溶媒量が 15, 20, 25 重量%と溶媒量の異なるペースト組成物 C-2 ~ C-4 を調整した。また実施例 1 の方法に基づき、高誘電体組成物を作成し、誘電特性を評価した結果を表 1 に示した。空隙率が 20 体積%以下、かつ比誘電率が 50 以上の高誘電体組成物が得られた。

【0051】

比較例 1

ペースト組成物 C-1 に γ -ブチロラクトンを添加し、ペースト組成物中の溶媒量が 40 重量%であるペースト組成物 D-1 を調整した。また実施例 1 の方法に基づき、高誘電体組成物を作成し、誘電特性を評価した結果を表 3 に示した。ペースト組成物中に含まれる溶剂量が全量の 40 重量%の時、空隙率は 31 体積%、比誘電率は 41 であった。結果をまとめて表 3 に示した。

【0052】

実施例 5

チタン酸バリウム（堺化学（株）製、BT-05）323 重量部、分散剤（ビツケミー（株）製、BYK-W903）0.2 重量部、 γ -ブチロラクトン 18 重量部をホモジナイザーを用いて混練を行い、分散液 A-2 を得た。分散液 A-2 とエポキシ樹脂溶液 B-1 をボールミルを用いて混合し、ペースト組成物 C-5 を得た。また実施例 1 の方法に基づき、高誘電体組成物を作成し、誘電特性を評価した結果を表 1 に示した。比誘電率は 102、誘電正接は 3.6%であり、面積あたりの静電容量は 11.3 nF/cm^2 、空隙率は 6 体積%であった。

【0053】

実施例 6

ペースト組成物 C-5 に γ -ブチロラクトンを添加し、ペースト組成物中の溶媒量が 15 重量%であるペースト組成物 C-6 を調整した。また実施例 1 の方法に基づき、高誘電体組成物を作成し、誘電特性を評価した結果を表 1 に示した。比誘電率は 95、誘電正接は 3.1%であり、面積あたりの静電容量は 8.4 nF/cm^2 、空隙率は 7 体積%であった。

【0054】

実施例 7

溶媒がN-メチル2-ピロリドンである以外はペースト組成物C-2と同様にペースト組成物を調整し、ペースト組成物C-7を調整した。N-メチル2-ピロリドンの沸点は202℃である。また実施例1の方法に基づき、高誘電体を作成し、誘電特性を評価した結果を表1に示した。比誘電率は58、誘電正接は4.6%であり、面積あたりの静電容量は5.3 nF/cm²、28%であった。

【0055】

実施例 8

溶媒がエチレングリコールアセテートである以外はペースト組成物C-2と同様にペースト組成物を調整し、ペースト組成物C-8を調整した。エチレングリコールアセテートの沸点は190℃である。また実施例1の方法に基づき、高誘電体組成物を作成し、誘電特性を評価した結果を表1に示した。比誘電率は64、誘電正接は4.8%であり、面積あたりの静電容量は5.7 nF/cm²、空隙率は21体積%であった。

【0056】

比較例 2

溶媒がモルホリンである以外はペースト組成物C-2と同様にペースト組成物を調整し、ペースト組成物D-2を調整した。モルホリンの沸点は128℃である。また実施例1の方法に基づき、高誘電体組成物を作成し、誘電特性を評価した結果を表3に示した。比誘電率は35、誘電正接は5.8%であり、面積あたりの静電容量は2.6 nF/cm²であり、電気特性に劣っていた。空隙率は32体積%であった。

【0057】

比較例 3

溶媒がプロピレングリコールモノメチルアセテートである以外はペースト組成物C-2と同様にペースト組成物を調整し、ペースト組成物D-3を調整した。プロピレングリコールモノメチルアセテートの沸点は146℃である。また実施例1の方法に基づき、高誘電体組成物を作成し、誘電特性を評価した結果を表3に示した。比誘電率は46、誘電正接は4.7%であり、面積あたりの静電容量

は 2.7 nF/cm^2 であり、電気特性に劣っていた。空隙率は 35 体積%であった。

【0058】

比較例 2, 3 から、沸点が 160°C 未満の溶媒を用いると、電気特性の優れた高誘電体組成物は得られなかった。

【0059】

実施例 9

チタン酸バリウム（堺化学（株）製、BT-05）494 重量部、 γ -ブチロラクトン 71 重量部をホモジナイザーを用いて混練し、分散液 A-3 を得た。分散液 A-3 とエポキシ樹脂溶液 B-1 をボールミルを用いて混合し、ペースト組成物 C-9 を調整した。また実施例 1 の方法に基づき、高誘電体組成物を作成し、誘電特性を評価した結果を表 1 に示した。比誘電率は 79、誘電正接は 3.4% であり、面積あたりの静電容量は 5.8 nF/cm^2 、空隙率は 13 体積%であった。

【0060】

実施例 10

チタン酸バリウム（堺化学（株）製、BT-05）185 重量部、 γ -ブチロラクトン 16 重量部をホモジナイザーを用いて混練し、分散液 A-4 を得た。分散液 A-4 とエポキシ樹脂溶液 B-1 をボールミルを用いて混合し、ペースト組成物 C-10 を調整した。また実施例 1 の方法に基づき、高誘電体組成物を作成し、誘電特性を評価した結果を表 1 に示した。比誘電率は 76、誘電正接は 3.2% であり、面積あたりの静電容量は 8.4 nF/cm^2 、空隙率は 5 体積%であった。

【0061】

実施例 11

高誘電率無機フィラーとして、チタン酸バリウム（東邦チタニウム（株）製、SB05）を用いた以外は、実施例 2 と同様にして、高誘電体組成物を作成し、誘電特性を評価した。比誘電率は 70、誘電正接は 2.9% であり、面積あたりの静電容量は 6.2 nF/cm^2 、空隙率は 14 体積%であった。結果をまとめ

て表 2 に示した。

【0062】

実施例 12

高誘電率無機フィラーとして、チタン酸ストロンチウム（堺化学（株）製、ST-03）を用いた以外は、実施例 2 と同様にして、高誘電体組成物を作成し、誘電特性を評価した。比誘電率は 65、誘電正接は 1.2% であり、面積あたりの静電容量は 3.8 nF/cm^2 、空隙率は 14 体積%であった。

【0063】

実施例 13～15

表 2 に示した主ポリマー、硬化剤を用いた以外は、実施例 2 と同様にして、高誘電体組成物を作成し、誘電特性を評価した。その結果を表 2 に示した。比誘電率が 50 以上の高誘電体組成物が得られた。

【0064】


実施例 16～17

樹脂として、ポリイミド樹脂（東レ（株）製、“セミコファイン” SP341）、ポリエーテルサルホン（住友化学（株）製、5003P）を用いた。表 2 に示した組成の高誘電体組成物を作成し、誘電特性を評価した。その結果を表 2 に示した。比誘電率が 50 以上の高誘電体組成物が得られた。

【0065】

【表1】

表1	ベース組成物							誘電特性 (1MHz)				膜特性
	無機フイラー	樹脂	硬化剤	溶剤	その他	固形分中の無機フイラー含有量 (重量%)	ベース組成物全量中の溶剤量 (重量%)	膜厚 (μm)	比誘電率	静電容量 (nF/cm^2)	誘電正接 (%)	
実施例1	チタン酸バリウム 堺化学BT-05	エポキシ樹脂 日本化薬 EPPN502H	フェノール/ポラック樹脂 大日本インキ TD2131	γ-ブチロラクトン	トリフェニルホスフィン	94	10	10	82	7.3	2.8	9
実施例2	チタン酸バリウム 堺化学BT-05	エポキシ樹脂 日本化薬 EPPN502H	フェノール/ポラック樹脂 大日本インキ TD2131	γ-ブチロラクトン	トリフェニルホスフィン	94	15	15	73	4.3	3.4	12
実施例3	チタン酸バリウム 堺化学BT-05	エポキシ樹脂 日本化薬 EPPN502H	フェノール/ポラック樹脂 大日本インキ TD2131	γ-ブチロラクトン	トリフェニルホスフィン	94	20	10	65	5.8	3.0	14
実施例4	チタン酸バリウム 堺化学BT-05	エポキシ樹脂 日本化薬 EPPN502H	フェノール/ポラック樹脂 大日本インキ TD2131	γ-ブチロラクトン	トリフェニルホスフィン	94	25	8	58	6.4	3.2	20
実施例5	チタン酸バリウム 堺化学BT-05	エポキシ樹脂 日本化薬 EPPN502H	フェノール/ポラック樹脂 大日本インキ TD2131	γ-ブチロラクトン	トリフェニルホスフィン BYK903	94	10	8	102	11.3	3.6	6
実施例6	チタン酸バリウム 堺化学BT-05	エポキシ樹脂 日本化薬 EPPN502H	フェノール/ポラック樹脂 大日本インキ TD2131	γ-ブチロラクトン	トリフェニルホスフィン BYK903	94	15	10	95	8.4	3.1	7
実施例7	チタン酸バリウム 堺化学BT-05	エポキシ樹脂 日本化薬 EPPN502H	フェノール/ポラック樹脂 大日本インキ TD2131	N-メチル 2-ピロリドン	トリフェニルホスフィン	94	15	10	58	5.3	4.6	26
実施例8	チタン酸バリウム 堺化学BT-05	エポキシ樹脂 日本化薬 EPPN502H	フェノール/ポラック樹脂 大日本インキ TD2131	エチレンジクロール アセテート	トリフェニルホスフィン	94	15	10	64	5.7	4.8	21
実施例9	チタン酸バリウム 堺化学BT-05	エポキシ樹脂 日本化薬 EPPN502H	フェノール/ポラック樹脂 大日本インキ TD2131	γ-ブチロラクトン	トリフェニルホスフィン	96	15	12	79	5.8	3.4	13
実施例10	チタン酸バリウム 堺化学BT-05	エポキシ樹脂 日本化薬 EPPN502H	フェノール/ポラック樹脂 大日本インキ TD2131	γ-ブチロラクトン	トリフェニルホスフィン	90	15	8	76	8.4	3.2	5



【 0 0 6 6 】

【 表 2 】

表2	ペースト組成物							誘電特性(1MHz)				膜特性
	無機ファイラー	樹脂	硬化剤	溶剤	その他	固形分中の 無機ファイラー 含有量 (重量%)	ペースト組成物 全量中の 溶剤量 (重量%)	膜厚 (μm)	比誘電率	静電容量 (nF/cm^2)	誘電正接 (%)	
実施例11	チタン酸バリウム 東邦化学 SB05	エポキシ樹脂 日本化学 EPPN502H	フェノール/ポラック樹脂 大日本インキ TD2131	γ -ブチロラクトン	トリフェニルホスフィン	94	15	10	70	6.2	2.9	14
実施例12	チタン酸ストロンチウム 堺化学ST-03	エポキシ樹脂 日本化学 EPPN502H	フェノール/ポラック樹脂 大日本インキ TD2131	γ -ブチロラクトン	トリフェニルホスフィン	94	15	15	65	3.8	1.2	14
実施例13	チタン酸バリウム 堺化学BT-05	エポキシ樹脂 日本化学 NC3000	フェノール/ポラック樹脂 大日本インキ TD2131	γ -ブチロラクトン	トリフェニルホスフィン	94	15	15	71	4.2	2.7	16
実施例14	チタン酸バリウム 堺化学BT-05	エポキシ樹脂 日本化学 NC3000	フェノール/ポラック樹脂 日本化学 カヤハート TPM	γ -ブチロラクトン	トリフェニルホスフィン	94	15	12	76	5.6	2.8	14
実施例15	チタン酸バリウム 堺化学BT-05	エポキシ樹脂 大日本インキ HP7200	フェノール/ポラック樹脂 大日本インキ VH4150	γ -ブチロラクトン	トリフェニルホスフィン	94	15	10	69	6.1	3.0	16
実施例16	チタン酸バリウム 堺化学BT-05	ポリイミド樹脂 東シ セコフインSP341	—	γ -ブチロラクトン	—	94	15	10	68	6.0	0.7	17
実施例17	チタン酸バリウム 堺化学BT-05	ポリエーテルサルホン 住友化学 5003P	—	γ -ブチロラクトン	—	94	15	8	65	7.2	0.5	17

【 0 0 6 7 】

【表 3】

表3

	ペースト組成物							誘電特性(1MHz)				誘電特性
	無機フィラー	樹脂	硬化剤	溶剤	その他	固形分中の 無機フィラー 含有量 (重量%)	ペースト組成 物 全量中の 溶剤量 (重量%)	膜厚 (μm)	比誘電率	静電容量 (nF/cm^2)	誘電正接 (%)	空隙率 (体 積%)
比較例1	チタン酸バリウム 堺化学BT-05	エポキシ樹脂 日本化薬 EPPN502H	フェノール/ポラック樹脂 大日本インキ TD2131	γ-ブチロラクトン	トリフェニルホスフィン	94	40	15	41	2.4	4.9	31
比較例2	チタン酸バリウム 堺化学BT-05	エポキシ樹脂 日本化薬 EPPN502H	フェノール/ポラック樹脂 大日本インキ TD2131	モルホリン	トリフェニルホスフィン	94	20	12	35	2.6	5.8	32
比較例3	チタン酸バリウム 堺化学BT-05	エポキシ樹脂 日本化薬 EPPN502H	フェノール/ポラック樹脂 大日本インキ TD2131	プロピレングリコー ルモノメチルエーテル アセテート	トリフェニルホスフィン	94	20	15	46	2.7	4.7	35

【 0 0 6 8 】

【発明の効果】

本発明により、比誘電率が 5 0 以上と高い高誘電体組成物が容易に得られる。

本発明の高誘電体組成物は、コンデンサや、コンデンサとしての機能を有する回路基板材料として、特に好適な特性を示す。

【書類名】 要約書**【要約】**

【課題】 比誘電率が高く、かつ、安定した誘電特性を有する高誘電体組成物を得ること。

【解決手段】 高誘電率無機フィラー、樹脂、および溶剤を含有してなるペースト組成物であって、溶剤が沸点160℃以上の溶剤を少なくとも1種含み、かつ、全溶剤量がペースト組成物全量の25重量%以下であることを特徴とするペースト組成物。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 3 - 1 0 1 2 2 6

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 3 1 5 9]

1. 変更年月日

2 0 0 2 年 1 0 月 2 5 日

[変更理由]

住所変更

住 所

東京都中央区日本橋室町 2 丁目 2 番 1 号

氏 名

東レ株式会社